

A01



Europäisches Patentamt

⑯

European Patent Office

Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 088 372  
A1

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

㉑ Anmeldenummer: 83102076.3

㉓ Int. Cl.: C 01 B 33/22

㉒ Anmeldetag: 03.03.83

㉔ Priorität: 05.03.82 DE 3207886

㉕ Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,  
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)㉖ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 14.09.83  
Patentblatt 83/37㉗ Erfinder: Kalz, Hans-Jürgen, Dr., Gartenstrasse 25,  
D-6238 Hofheim am Taunus (DE)  
Erfinder: Russow, Jürgen, Dr., Am Schleiferberg 45,  
D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)

㉘ Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LI NL

㉙ Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Hectorits.

㉚ Ein synthetischer Hectorit der Formel



In der  $0 \leq x \leq 1,2$ ,  
 $0 \leq y \leq 4$  und  
 $z = 1,2$  oder  $3$  ist und  
 $\text{M}$  ein Kation mit der Wertigkeit  $z$  bedeutet,

gebildeten synthetischen Hectorits in der Natriumform von der Mutterlauge abgetrennt und gegebenenfalls mit einer wäßrigen Lösung eines Salzes mit dem Kation  $\text{M}^{z(+)}$  behandelt. Nach dem Kationenaustausch wird der Bodenkörper von der wäßrigen Phase abgetrennt.

A1

wird hergestellt.

Man heizt hierzu eine wäßrige Lösung oder Suspension eines Magnesiumsalzes auf einer Temperatur von 110–373°C unter Druck auf, fügt gegebenenfalls die Lithium- und/oder Fluoridionen der Lösung bzw. Suspension des Magnesiumsalzes vor Zugabe der anderen Komponenten zu, und dosiert in diesem Temperaturbereich, vorzugsweise unter ständiger Durchmischung, eine  $\text{SiO}_2$ -Quelle und eine  $\text{Na}_2\text{O}$ -Quelle in Form wäßriger Lösungen zu.

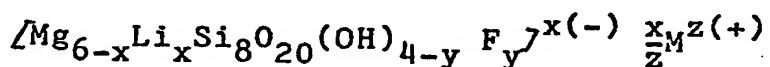
Dabei sind die Molverhältnisse  
 $0,56 \leq \text{MgO}/\text{SiO}_2 \leq 0,75$ ;  $0 \leq \text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \leq 0,2$   
 $0 \leq \text{F}/\text{SiO}_2 \leq 1,25$ ;  $0,25 \leq \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \leq 2$  einzuhalten.

EP Die  $\text{Na}_2\text{O}$ -Quelle soll nicht vor der  $\text{SiO}_2$ -Quelle zugegeben werden. Das entstehende Gemisch wird im Temperaturbereich von 110–373°C längere Zeit gehalten, die Kristalle des

Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Hectorits

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Hectorits aus einfachen Grundchemikalien bei erhöhter Temperatur.

- 5    Synthetische Hectorite stellen trioktaedrische Schichtsilikate vom Smectit-Typus und der allgemeinen Formel



- 10    dar, wobei M ein Kation der Wertigkeit z ist.

Produkte, in denen x weniger als 6 und y weniger als 4 beträgt, sind z.B. aus der DE-OS 23 56 865 bekannt. Materialien dieser Substanzklasse stellen sehr vorteilhafte

- 15    Thixotropierungsmittel für vielerlei Anwendungsbereiche dar. Sie lassen sich nicht nur in wässrigen Systemen, sondern, nach Belegung mit speziellen organischen Verbindungen, auch in wenig polaren Systemen, wie z.B. in Lacken oder Harzen, einsetzen. Die synthetischen Hectorite ergeben bei der Dispergierung in Leitungswasser klare Gele mit guten rheologischen Eigenschaften.

- 25    Für die technische Herstellung der Hectorite sind eine Reihe von Wegen aufgezeigt worden. Nach dem Verfahren der DE-AS 11 84 742 wird zunächst eine Magnesiumionen enthaltende Lösung und eine alkalische Natriumsilikatlösung langsam unter Erhitzen und Rühren in einer wässrigen, Lithium- und Fluoridionen enthaltenden Aufbereitung zusammengebracht, so daß im Reaktionsgemisch bestimmte 30 atomare Verhältnisse vorliegen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch bei Normaldruck unter Rühren erhitzt, bis die Reaktion genügend weit fortgeschritten ist.

- Nach den Verfahren gemäß DE-AS 16 67 502 und DE-OS  
35 2 356 865 wird aus einer wässrigen Lösung, die eine

Natriumverbindung, ein wasserlösliches Magnesiumsalz, ein Lithiumsalz und ein Silikat enthält, ein Niederschlag bei Temperaturen unterhalb 60°C oder in der Siedehitze gebildet. Der Niederschlag wird ohne Ent-

- 5 fernung der löslichen Verunreinigungen anschließend unter Druck auf Temperaturen über 170°C erhitzt (DE-AS 1 667 502) oder "hydothermisch" behandelt (DE-OS 2 356 865), d.h. bei Normaldruck gekocht oder unter Druck bei höheren Temperaturen gehalten, um die Kristallbildung zu erreichen.

10

Die bekannten Verfahren erfordern teilweise lange Reaktionszeiten.

- Es bestand daher die Aufgabe, die bekannten Verfahren  
15 insoweit zu verbessern, daß bei unveränderter Güte der Produkte mit kürzerer Reaktionszeit gearbeitet werden kann oder bei unverändert langer Reaktionszeit die rheologischen Eigenschaften der erhaltenen Produkte verbessert werden.

20

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Hectorits der Formel

- $$\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{4-y}\text{F}_y \xrightarrow{x(-)} \cdot \frac{x}{z}\text{M}^{z(+)}$$
- 25 gefunden, in der  $0 \leq x \leq 1.2$ ,  
 $0 \leq y \leq 4$  und  
 $z = 1, 2$  oder  $3$  ist und  
M ein Kation mit der Wertigkeit z bedeutet,

30

aus einer Magnesiumionen enthaltenden wässrigen Lösung oder Suspension, einer  $\text{Na}_2\text{O}$ -Quelle, einer  $\text{SiO}_2$ -Quelle, gegebenenfalls unter Zusatz von Lithium- und/oder Fluoridionen, wobei die Molverhältnisse

35

$$0,56 \leq \frac{\text{MgO}}{\text{SiO}_2} \leq 0,75$$

$$0 \leq \frac{\text{Li}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} \leq 0,2$$

$$0 \leq \frac{F}{SiO_2} \leq 1.25$$

$$0,25 \leq \frac{Na_2O}{SiO_2} \leq 2$$

- 5 einzuhalten sind. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine wässrige Lösung oder Suspension eines Magnesiumsalzes auf eine Temperatur von 110 - 373°C unter Druck aufheizt, man gegebenenfalls die Lithium- und/oder Fluoridionen der Lösung bzw. Suspension des
- 10 Magnesiumsalzes vor Zugabe der anderen Komponenten zufügt, man in diesem Temperaturbereich, vorzugsweise unter ständiger Durchmischung, eine SiO<sub>2</sub>-Quelle und eine Na<sub>2</sub>O-Quelle in Form wässriger Lösungen zudosiert mit der Maßgabe, daß die Na<sub>2</sub>O-Quelle nicht vor der
- 15 SiO<sub>2</sub>-Quelle zugegeben wird, man das entstehende Gemisch im Temperaturbereich von 110 - 373°C längere Zeit hält, man die Kristalle des gebildeten synthetischen Hectorits in der Natriumform von der Mutterlauge abtrennt und gegebenenfalls mit einer wässrigen Lösung eines Salzes mit dem Kation M<sup>Z+</sup> behandelt und nach erfolgtem Kationenaustausch den Bodenkörper von der wässrigen Phase abtrennt.
- 20

Als Magnesiumsalz werden bevorzugt leicht lösliche anorganische Salze wie Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat oder Magnesiumnitrat verwendet; man kann jedoch auch andere, in heißem Wasser leicht lösliche Magnesiumsalze verwenden. Es ist bevorzugt, wenn die eingesetzten Salze bei 100°C eine Löslichkeit von mindestens 50 g Magnesium pro Liter aufweisen.

- 25
- 30 Die Zugabe der Lithium- und/oder Fluoridionen zum Magnesiumsalz kann entweder vor dem Aufheizen oder nach dem Aufheizen auf Temperaturen von 110 - 373°C erfolgen. Vorzugsweise werden die Fluoridionen in Form einer Lösung oder frischgefällten Suspension von Natriumfluorid und/oder Lithiumfluorid eingebracht. Auch andere Fluoride wie Magnesiumfluorid, Fluorwasserstoffsäure oder Natriumsilicofluorid können eingesetzt werden.

Als  $\text{SiO}_2$ -Quelle kann eine wässrige Lösung oder Suspension von Kaliumsilikat oder Natriumsilikat (Wasserglas) oder ein  $\text{SiO}_2$ -Sol eingesetzt werden. Bei der Berechnung der Molverhältnisse ist auch der  $\text{SiO}_2$ -Anteil,  
5 der dem eventuell eingesetzten  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  entspricht, zu berücksichtigen.

Als  $\text{Na}_2\text{O}$ -Quelle werden wässrige Lösungen oder Suspensionen eingesetzt, die Hydroxyl- und Natriumionen enthalten, beispielsweise in Form der Verbindungen  
10 Natriumcarbonat, Natriumhydroxid oder Natriumsilikat. Die Verwendung von Soda ist bevorzugt, da die Produkte in diesem Fall besser kristallisieren als bei Verwendung von NaOH. Die  $\text{Na}_2\text{O}$ -Quelle und die  $\text{SiO}_2$ -Quelle  
15 können gleichzeitig zu der erhitzten, unter Druck stehenden Lösung oder Suspension des Magnesiumsalzes zudosiert werden (z.B in Form von Natriumsilikat-Lösung). Es ist jedoch bevorzugt, zuerst die  $\text{SiO}_2$ -Quelle zuzugeben und erst dann die  $\text{Na}_2\text{O}$ -Quelle. Falls neben Natriumsilikat eine zusätzliche  $\text{Na}_2\text{O}$ -Quelle eingesetzt wird, soll  
20 diese vorzugsweise nachträglich zugefügt werden.

Vorzugsweise dauert die Zugabe der  $\text{SiO}_2$ -Quelle sowie der  $\text{Na}_2\text{O}$ -Quelle jeweils maximal eine Stunde, insbesondere nur 10 bis 25 Minuten. Bei Zudosieren vorgewärmer Lösungen kann rascher gearbeitet werden, da ein Absinken der Temperatur der vorgelegten Lösung (in einem Autoklaven) leichter ausgeschlossen werden kann. Um eine gute Homogenisierung zu erreichen, sollte während der Zugabe der Komponenten gründlich gerührt werden, beispielsweise mit 5 bis 500, vorzugsweise 50 bis 200 Umdrehungen pro Minute. Für die eigentliche Reaktion bringt ein Rühren nur noch geringe Vorteile. Bevorzugt ist während der Reaktion ein Rühren mit weniger als 50 Umdrehungen pro  
35 Minute.

- Die Zugabe der  $\text{SiO}_2$ -Quelle und der  $\text{Na}_2\text{O}$ -Quelle muß unter Druck bei Temperaturen von 110 - 373°C, vorzugsweise bei 120-160°C, erfolgen. Die eigentliche hydrothermale Reaktion muß unter Druck bei Temperaturen von 110 - 5 373°C, vorzugsweise 150 - 250°C, ausgeführt werden.
- Beim Eindosieren der Komponenten ist in manchen Fällen aus apparativen Gründen nur ein mäßig hoher Druck möglich. Es ist daher bevorzugt, wenn Druck und Temperatur während der eigentlichen Reaktion höher liegen als während der Zugabe 10 der Komponenten. Je stärker bei der eigentlichen Reaktion gerührt wird, umso kleinere Hectorit-Kristalle werden erhalten.
- 15 Die Dauer der Reaktion, bei der der kristalline Hectorit gebildet wird, ist von der angewandten Temperatur und dem gewünschten Kristallisationsgrad abhängig. Im allgemeinen reichen Reaktionszeiten bis zu 10 Stunden aus; beispielsweise reicht bei einer Temperatur von 150°C eine Re- 20 aktszeit von 0,5 bis 3 Stunden aus. Auch hierbei werden Produkte erhalten, die den gemäß DE-AS 11 84 742 gewonnenen Hectoriten gleichwertig sind. Je höher die Temperatur und je länger die Reaktionszeit, umso höher ist der erhaltene Kristallisationsgrad.
- 25 Nach erfolgter Reaktion kühlt man den Ansatz auf Temperaturen unter 100°C ab und filtriert das gebildete Silikat von der Mutterlauge ab. Der Niederschlag wird salzfrei gewaschen und anschließend bei Temperaturen von maximal 30 400°C, vorzugsweise zwischen 100 und 200°C, getrocknet, sofern der Hectorit nicht einem zusätzlichen Kationenaustausch unterworfen werden soll.
- Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte 35 Silikat besitzt ein Kationenaustauschvermögen von 0,3 bis

- 1,2 Äquivalenten pro kg. Fluorhaltiger Hectorit hat im allgemeinen eine Austauschkapazität von 0,6 bis 1,2 Äquivalenten pro kg, während das fluorfreie Silikat im allgemeinen Austausch-Kapazitäten von 0,3 bis 0,7 Äquivalenten
- 5 pro kg aufweist. Die rheologischen Eigenschaften sind kaum abhängig vom Fluorgehalt. Jedoch sind fluorhaltige Produkte meist besser kristallisiert und daher reiner. Die Austausch-Kapazität ist gleichzeitig ein ungefähres Maß für die Quellfähigkeit der Hectorite. Bevorzugt sind Produkte mit
- 10 einem y von 2 bis 3 und einem x von 0,4 bis 0,8. Durch Erhöhen oder Vermindern der Konzentrationen von Fluor und Lithium im Reaktionsansatz lässt sich auch y und x erhöhen bzw. vermindern.
- 15 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Hectorite lassen sich in Wasser leicht dispergieren unter Bildung eines Sols, das in ein thixotropes Gel mit hoher Bingham-Fließgrenze übergeführt werden kann, z.B. durch Zugabe eines Elektrolyten. Dieses Gelbildungs-
- 20 vermögen ist besonders hoch bei Hectoriten, die Fluor, insbesondere zusammen mit Lithium enthalten.

Die Konzentration der einzelnen Reaktionsteilnehmer ist nicht kritisch. Beispielsweise kann im eigentlichen Reaktionsansatz die Konzentration an  $\text{SiO}_2$  1 bis 300 g  $\text{SiO}_2/l$  betragen. Um eine größere Raum-Zeit-Ausbeute zu erhalten, sind Konzentrationen in der Reaktionslösung von 25 bis 230 g  $\text{SiO}_2/l$  bevorzugt. Auf diese Weise lassen sich Hectorit-Suspensionen mit Gehalten von 5 bis 40,

25 vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-% gewinnen. Es ist überraschend, daß sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren solch hohe Produkt-Konzentrationen erzeugen lassen, da nach dem Verfahren der DE-AS 11 84 742 bei der Durchführung der Reaktion zweckmäßigerweise die verschiedenen

30 verwendeten Bestandteile des Reaktionsgemisches in einer

solchen Verdünnung einzusetzen sind, daß nach der hydro-  
thermischen Behandlung der Hectorit in einer Konzentra-  
tion von maximal 8 Gew.-% vorhanden ist. Auch bei Einsatz  
beträchtlicher Mengen an Lithium kommt es nicht zu den in  
5 der DE-OS 23 56 865 auf Seite 13 beschriebenen Viskositäts-  
problemen.

Im zunächst ausfallenden Hectorit ist das Kation M Na-  
trium. In Gegenwart beträchtlicher Mengen an Lithium  
10 kann daneben ein kleiner Teil des  $\text{Na}^+$  durch  $\text{Li}^+$   
ausgetauscht sein. Man kann jedoch durch Behandeln mit  
wässrigen Lösungen von Salzen, die ein anderes Kation M  
enthalten, andere synthetische Hectorite herstellen.  
Beispielsweise kann man mit Salzen von Kalium, den Erd-  
15 alkalimetallen, Aluminium oder organischen Kationen  
behandeln. Der Austausch mit dem neuen Kation kann entweder  
vor dem Waschen oder nach dem Waschen des primär syntheti-  
sierten Hectorits, aber auch nach dem Trocknen erfolgen.  
Durch Austausch mit anorganischen Kationen werden Produkte  
20 erhalten, die sich als Katalysatoren verwenden lassen.

Durch Austausch mit organischen Kationen erhält man  
wertvolle Gelbildner für organische Systeme, die für  
vielerlei Einsatzzwecke geeignet sind. Durch die orga-  
25 nischen Kationen wird die Quellfähigkeit und das Fließ-  
verhalten in organischen Lösungsmitteln verbessert.  
Beispiele organischer Verbindungen oder Salze mit aus-  
tauschbaren Kationen sind folgende Klassen: organisches  
Ammonium, organisches Phosphonium, organisches Stibonium,  
30 organisches Arsonium, organisches Oxonium, organisches  
Sulfonium oder Mischungen davon. Bevorzugt werden organi-  
sche Ammoniumsalze, insbesondere Tetraalkylammoniumsalze.  
Weitere Angaben über den an sich bekannten Austausch gegen  
Organo-Kationen finden sich in DE-AS 16 67 502, Spalte  
35 10.

In der DE-OS 23 56 865, Seite 14 wird die allgemeine Regel aufgestellt, daß ein gutes Dispergiervermögen eines synthetischen Hectorits Hand in Hand mit der optischen Klarheit der erhaltenen Dispersion einhergeht. Es hat sich gezeigt, daß auch 2 %ige Dispersions 5 der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten synthetischen Hectorite eine hohe Lichtdurchlässigkeit aufweisen. Die gemessene Lichtdurchlässigkeit erreicht im allgemeinen 80 bis 95 % der von 10 reinem Wasser. Durch Verringerung der Reaktionszeit und der angewandten Reaktionstemperatur läßt sich auch Material mit geringerer optischen Durchlässigkeit, also geringerer Dispergierfähigkeit produzieren, die aber für viele Anwendungszwecke noch ausreichend ist.

15

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

5 3,63 kg  $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$  und 0,82 kg LiCl wurden in 17 l Wasser gelöst und in einem Rührautoklaven auf  $120^\circ C$  erhitzt. Zu dieser Lösung wurden nacheinander 31,9 kg einer 6,5 %-igen Na-Wasserglaslösung (Gewichtsverhältnis  $SiO_2 / Na_2O = 3,3 : 1$ ) und 18,6 kg einer 8,8 %-igen  $Na_2CO_3$ -Lösung innerhalb von 40 min zugepumpt, wobei im Rührautoklaven die Temperatur nie unter  $120^\circ C$  absank. Die Temperatur wurde 3 Stunden auf  $170^\circ C$  gehalten, wobei langsam gerührt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde nach 3 h auf  $90^\circ C$  gekühlt, abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

15

Das Produkt hat eine Ionenaustauschkapazität von 50 mval/100 g und kann leicht in Wasser dispergiert werden. Die Lichtdurchlässigkeit einer 2 %-igen wässrigen Suspension beträgt 80 % der von Wasser. Das Produkt zeigt in Röntgenbeugungsaufnahmen eine (060)-Halbwertsbreite von  $1,2^\circ$  und einen Enslin-Wert von 4500. (Der Hectorit nimmt bei der Quellung in Wasser die  $4500 : 100 = 45$ -fache Menge Wasser auf. Die Bestimmung des Enslin-Werts ist angegeben in "Die Chemische Fabrik" 13, (1933), S. 1471-149. Im vorliegenden Fall werden jeweils 125 mg Hektorit eingesetzt und die Quellung nach 8 Std. bestimmt).

Beispiel 2

30

3,4 kg  $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$  wurden in 4 l  $H_2O$  gelöst. Zu dieser Lösung fügt man eine saure Suspension von LiF und NaF, die aus 370 g Natriumhydroxid, 80 g  $Li_2CO_3$  und 1,2 kg 20 %-iger Flußsäure hergestellt wurde. Dieses Gemisch wurde in einem Autoklaven auf  $120^\circ C$  erhitzt. Unter Beibehaltung dieser Temperatur wurden anschließend

nacheinander 11,4 kg einer 16,8 %igen Na-Wasserglaslösung ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,3$ ) und dann 5,1 kg einer 24 %igen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung innerhalb von 40 min hinzugegeben. Anschließend wurde auf  $150^\circ\text{C}$  hochgeheizt. Nach 1 Stunde Reaktionszeit wurde von der Mutterlauge abgetrennt, gewaschen und getrocknet.

Das Produkt hat eine Ionenaustauschkapazität von 90 mval/100 g und ist hoch quellfähig. Die Lichtdurchlässigkeit (490 nm) einer 2 %igen wäßrigen Suspension beträgt 92 % der von Wasser. Die (060)-Halbwertsbreite beträgt  $1,1^\circ$ . Der Enslinwert liegt bei 4700.

#### Vergleichsbeispiel

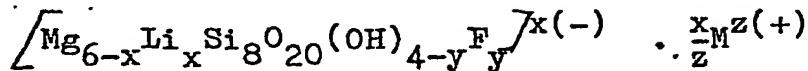
15 3,63 kg  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 0,82 kg LiCl wurden in 17 l  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und in einem Rührgefäß auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt. 18,6 kg einer 8,8 %igen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung wurden unter Rühren und Beibehaltung der Temperatur zur  $\text{MgCl}_2$ -Lösung 20 innerhalb von 20 min gegeben. Anschließend wurden in das Reaktionsgemisch 31,9 kg einer 6,5 %igen Na-Wasserglaslösung (von Beispiel 1), ebenfalls unter Beibehaltung der Temperatur, eingerührt. Das Gemisch wurde 2 h lang unter Atmosphärendruck gekocht und dann in einen Autoklaven 25 übergeführt, worauf auf  $170^\circ\text{C}$  erhitzt wurde. Nach 3 h wurde der Autoklav auf  $90^\circ\text{C}$  gekühlt, das Produkt von der Mutterlauge abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Die Austauschkapazität des Produkts beträgt 50 mval/100 g. Eine 2 %ige wäßrige Dispersion zeigt im Vergleich zu Wasser eine 30 Lichtdurchlässigkeit von 58 %. Die (060)-Halbwertsbreite beträgt  $1,7^\circ$ . Für den Enslin-Wert erhält man 1500.

Man erkennt, daß der nicht erfindungsgemäß hergestellte Hectorit schlechter dispergierbar ist, aus kleineren Kristallen besteht und schlechter quellfähig ist als der Hectorit der Beispiele 1 und 2.

In allen Beispielen wurden Produkte erhalten, in denen das Atomverhältnis Li/Si unter 0.15 und das Atomverhältnis F/Si unter 0.5 lag.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Hectorits der Formel



5

in der  $0 \leq x \leq 1.2$ ,

$0 \leq y \leq 4$  und

$z = 1, 2$  oder  $3$  ist und

M ein Kation mit der Wertigkeit z bedeutet,

10

aus einer Magnesiumionen enthaltenen wässrigen Lösung oder Suspension, einer  $\text{Na}_2\text{O}$ -Quelle, einer  $\text{SiO}_2$ -Quelle, gegebenenfalls unter Zusatz von Lithium- und/oder Fluoridionen, wobei die Molverhältnisse

15

$$0,56 \leq \frac{\text{MgO}}{\text{SiO}_2} \leq 0,75$$

20

$$0 \leq \frac{\text{Li}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} \leq 0,2$$

$$0 \leq \frac{\text{F}}{\text{SiO}_2} \leq 1,25$$

25

$$0,25 \leq \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} \leq 2$$

einzuhalten sind,

dadurch gekennzeichnet, daß man eine wässrige Lösung oder Suspension eines Magnesiumsalzes auf eine Temperatur von  $110 - 373^\circ\text{C}$  unter Druck aufheizt, man gegebenenfalls die Lithium- und/oder Fluoridionen der Lösung bzw. Suspension des Magnesiumsalzes vor Zugabe der anderen Komponenten zufügt, man in diesem Temperaturbereich, vorzugsweise unter ständiger Durchmischung, eine  $\text{SiO}_2$ -Quelle und eine  $\text{Na}_2\text{O}$ -Quelle in Form wässriger Lösungen zudosiert mit der Maßgabe, daß die  $\text{Na}_2\text{O}$ -Quelle nicht vor der

- $\text{SiO}_2$ -Quelle zugegeben wird, man das entstehende Gemisch im Temperaturbereich von  $110\text{--}373^\circ\text{C}$  längere Zeit hält, man die Kristalle des gebildeten synthetischen Hectorits in der Natriumform von der Mutterlauge abtrennt und
- 5 gegebenenfalls mit einer wässrigen Lösung eines Salzes mit dem Kation  $M^{z+}$  behandelt und nach erfolgtem Kationenaustausch den Bodenkörper von der wässrigen Phase abtrennt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Reaktionslösung eine Konzentration von 25 bis 230 g  $\text{SiO}_2/\text{l}$  eingehalten wird.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0088372  
Nummer der Anmeldung

EP 83 10 2076

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE						
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieb Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. *)			
D, A	DE-B-1 184 742 (FULLERS EARTH UNION LTD.) ---		C 01 B 33/22			
D, A	DE-B-1 667 502 (LAPORTE) ---					
D, A	DE-A-2 356 865 (LAPORTE) ---					
A	GB-A-1 449 129 (LAPORTE) ---					
A	GB-A-1 469 710 (NOBUTOSHI DAIMON) ---					
A	DE-A-2 028 652 (LAPORTE) -----		RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. *)			
			C 01 B 33/00			
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p> <table border="1"> <tr> <td>Recherchenort <b>BERLIN</b></td> <td>Abschlußdatum der Recherche <b>07-06-1983</b></td> <td>Prüfer <b>KESTEN W</b></td> </tr> </table> <p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b></p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : nichtschriftliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur  T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchenort <b>BERLIN</b>	Abschlußdatum der Recherche <b>07-06-1983</b>	Prüfer <b>KESTEN W</b>
Recherchenort <b>BERLIN</b>	Abschlußdatum der Recherche <b>07-06-1983</b>	Prüfer <b>KESTEN W</b>				

EUROPEAN PATENT APPLICATION 0 088 372

Priority Date: 5.3.82 DE 3207886

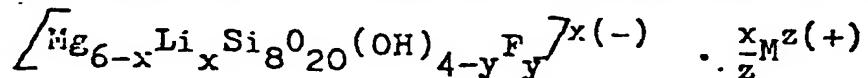
Application Date: 3.3.83

Publication Date: 14.9.83

Applicants: HOECHST AG.

A PROCESS FOR THE PREPARATION OF A SYNTHETIC HECTORITE.Claims

1. A process for the preparation of a synthetic hectorite with the formula



where  $0 \leq x \leq 1.2$ ,  
 $0 \leq y \leq 4$  and  
 $z$  is 1, 2 or 3 and  
 $\text{M}$  means a cation of valency  $z$

from an aqueous solution or suspension containing magnesium ions, a source of  $\text{Na}_2\text{O}$ , a source of  $\text{SiO}_2$ , possibly with the addition of lithium ions and/or fluoride ions, it being necessary to observe the molar ratios

$$0,56 \leq \frac{\text{MgO}}{\text{SiO}_2} \leq 0,75 \quad 0 \leq \frac{\text{F}}{\text{SiO}_2} \leq 1,25$$

$$0 \leq \frac{\text{LiO}}{\text{SiO}_2} \leq 0,2 \quad 0,25 \leq \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} \leq 2$$

characterised in that an aqueous solution or suspension of a magnesium salt is heated under pressure to a temperature of 110 to  $373^\circ\text{C}$ , the lithium ions and/or fluoride ions if required are added to the solution or suspension of the magnesium salt before adding the other components, a source of  $\text{SiO}_2$  and a source of  $\text{Na}_2\text{O}$  in the form of aqueous solutions is added in this temperature range, preferably with continuous mixing, with the proviso that the source of  $\text{Na}_2\text{O}$  is not added before the source of  $\text{SiO}_2$ , the resulting mixture is kept in the temperature range of 110 to  $373^\circ\text{C}$  for a relatively long time, the crystals of synthetic hectorite formed in the sodium form are separated from the mother liquor and if necessary treated with an aqueous solution of a salt with the cation  $\text{M}^{z+}$  and after cation exchange has taken place the solid phase is

separated from the aqueous phase.

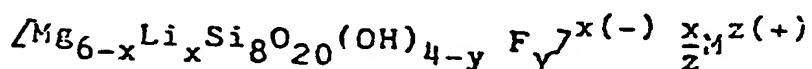
2. A process according to Claim 1, characterised in that a concentration of 25 to 230 g SiO<sub>2</sub>/l is observed in the reaction solution.

EP 00 88 372

A process for the preparation of a synthetic hectorite

The present invention relates to a process for the preparation of a synthetic hectorite from simple basic chemicals at elevated temperature.

Synthetic hectorites are trioctahedral layer silicates of the smectite type and have the general formula



where M is a cation of valency z.

Products in which x is less than 6 and y is less than 4 are known for example from DE-OS 23 56 865. Materials of this class of substances are highly advantageous thixotropic agents for various spheres of application. They can be used not only in aqueous systems but also, after being coated with special organic compounds, in relatively non-polar systems e.g. in paints or resins. When dispersed in tap water, synthetic hectorites produce clear gels with good rheological properties.

our case  
OP47

A number of methods have been put forward for the industrial preparation of hectorites. According to the process of DE-AS 11 84 742, a solution containing magnesium ions and an alkaline solution of sodium silicate are initially brought into contact slowly, with heating and stirring, in an aqueous preparation containing lithium ions and fluoride ions so that certain atomic ratios are present in the reaction mixture. The reaction mixture is subsequently heated under normal pressure, with stirring, until the reaction is sufficiently far advanced.

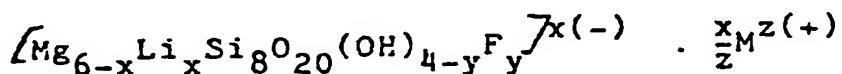
*Case F40*

According to the processes of DE-AS 16 67 502 and DE-OS 2 356 865, a precipitate is formed at temperatures of below 60°C or at boiling temperature from an aqueous solution that contains a sodium compound, a water-soluble magnesium salt, a lithium salt and a silicate. Without the removal of the soluble impurities, the precipitate is subsequently heated under pressure to temperatures of more than 170°C (DE-AS 16 67 502) or treated 'hydrothermally' (DE-OS 2 356 865) i.e. boiled under normal pressure or kept at elevated temperatures under pressure in order to achieve crystal formation.

The known processes require long reaction times in some instances.

The task therefore was to improve the known processes to such an extent that operations can be conducted with a shorter reaction time, the quality of the products remaining unchanged, or the rheological properties of the products obtained improved without altering the reaction time.

A process has now been found for the preparation of a synthetic hectorite with the formula



where  $0 \leq x \leq 1.2$ ,

$0 \leq y \leq 4$  and

$z$  is 1, 2 or 3 and

M means a cation of valency Z

from an aqueous solution or suspension containing magnesium ions, a source of  $\text{Na}_2\text{O}$ , a source of  $\text{SiO}_2$ , possibly with the addition of lithium ions and/or fluoride ions, it being necessary to observe the molar ratios

$$0,56 \leq \frac{\text{MgO}}{\text{SiO}_2} \leq 0,75$$

$$0 \leq \frac{\text{Li}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} \leq 0,2$$

$$0 \leq \frac{\text{F}}{\text{SiO}_2} \leq 1,25$$

$$0,25 \leq \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} \leq 2$$

This process is characterised in that an aqueous solution or suspension of a magnesium salt is heated under pressure to a temperature of 110 to  $373^{\circ}\text{C}$ , the lithium ions and/or fluoride ions if required are added , to the solution or suspension of the magnesium salt before adding the other components, a source of  $\text{SiO}_2$  and a source of  $\text{Na}_2\text{O}$  in the form of aqueous solutions are added in this temperature range, preferably with constant mixing, with the proviso that the source of  $\text{Na}_2\text{O}$  is not added before the

source of  $\text{SiO}_2$ , the resulting mixture is kept in the temperature range of 110 to  $373^{\circ}\text{C}$  for a relatively long time, the crystals of the synthetic hectorite formed in the sodium form are separated from the mother liquor and if necessary treated with an aqueous solution of a salt with the cation  $M^{z+}$  and, after cation exchange has taken place, the solid phase is separated from the aqueous phase.

Freely soluble inorganic salts such as magnesium chloride, magnesium sulphate or magnesium nitrate are used in preference as the magnesium salt; it is however also possible to use other magnesium salts that are freely soluble in hot water. It is preferable if the salts used have a solubility of at least 50 g magnesium per litre at  $100^{\circ}\text{C}$ .

The addition of the lithium ions and/or fluoride ions to the magnesium salt can take place either before heating or after heating to temperatures of 110 to  $373^{\circ}\text{C}$ . Preferably, the fluoride ions are introduced in the form of a solution or freshly precipitated suspension of sodium fluoride and/or lithium fluoride. Other fluorides such as magnesium fluoride, hydrofluoric acid or sodium silicofluoride can also be used.

An aqueous solution or suspension of potassium silicate or sodium silicate (water glass), or an  $\text{SiO}_2$  sol can be used as the source of  $\text{SiO}_2$ . When the molar ratios are calculated, the proportion of  $\text{SiO}_2$  corresponding to any  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  used should also be taken into consideration.

Aqueous solutions or suspensions containing hydroxyl ions and sodium ions, for example in the form of the compounds sodium carbonate, sodium hydroxide or sodium silicate are used as the source of  $\text{Na}_2\text{O}$ . The use of sodium carbonate is preferred because the products in this case crystallise better than when NaOH is used. The source of  $\text{Na}_2\text{O}$  and the source of  $\text{SiO}_2$  can be added simultaneously to the heated solution or suspension of the magnesium salt under pressure (for example in the form of a sodium silicate solution). It is, however, preferable to add the source of  $\text{SiO}_2$  first and then add the source of  $\text{Na}_2\text{O}$ . If an additional source of  $\text{Na}_2\text{O}$  is used as well as sodium silicate, this should be added afterwards, in preference.

Preferably, the addition of the source of  $\text{SiO}_2$  and the source of  $\text{Na}_2\text{O}$  will take a maximum of 1 hour in each case, more particularly only 10 to 25 minutes. If pre-heated solutions are added, operations can be carried out more quickly because it is easier to prevent the temperature of the prepared solution (in an autoclave) from falling. In order to achieve satisfactory homogenising, thorough stirring should be carried out whilst the components are added, for example at 5 to 500 preferably 50 to 200 rpm. Stirring will have few advantages for the reaction itself. Stirring at less than 50 rpm during the reaction is preferred.

The addition of the source of  $\text{SiO}_2$  and the source of  $\text{Na}_2\text{O}$  must take place under pressure at temperatures of 110 to  $373^\circ\text{C}$ , preferably at 120 to  $160^\circ\text{C}$ . The actual hydrothermal reaction must be executed under pressure at temperatures of 110 to  $373^\circ\text{C}$ , preferably 150 to  $250^\circ\text{C}$ . In many cases, only a moderately high pressure will be possible when the components are introduced, because of equipment constraints. It is therefore preferable if the pressure and temperature during the actual reaction are higher than they are when the components are added. The more vigorous the stirring during the reaction itself, the smaller the hectorite crystals obtained.

The reaction time during which the crystalline hectorite is formed depends on the temperature applied and the degree of crystallisation required. Generally, reaction times of up to ten hours are sufficient; for example, a reaction time of 0.5 to 3 hours is sufficient at a temperature of  $150^\circ\text{C}$ . Even at this temperature, products are obtained which are equivalent to the hectorites obtained in accordance with DE-AS 11 84 742. The higher the temperature and the longer the reaction time, the higher the degree of crystallisation obtained.

When the reaction is complete, the batch is cooled to temperatures below  $100^\circ\text{C}$  and the silicate formed is filtered off from the mother liquor. The precipitate is washed to remove the salt and subsequently dried at temperatures of a maximum of  $400^\circ\text{C}$ , preferably between 100 and  $200^\circ\text{C}$ , unless the hectorite is to undergo an additional cation exchange.

The silicate prepared according to the process of the invention has a cation exchange capacity of 0.3 to 1.2 equivalents per kg. Hectorite containing fluorine generally has an exchange capacity of 0.6 to 1.2 equivalents per kg, whereas fluorine-free silicate generally has exchange capacities of 0.3 to 0.7 equivalents per kg. The rheological properties depend hardly at all on the fluorine content. Products containing fluorine, however, have usually crystallised better and are therefore purer. The exchange capacity is at the same time an approximate measure of the swelling capacity of the hectorites. Products with a y of 2 to 3 and an x of 0.4 to 0.8 are preferred. Y and x can be increased or decreased by raising or lowering the concentrations of fluorine and lithium in the reaction batch.

The hectorites prepared according to the process of the invention can be dispersed easily in water to form a sol which can be converted to a thixotropic gel with a high Bingham yield point e.g. by adding an electrolyte. This gelling capacity is particularly high in the case of hectorites which contain fluorine, more particularly together with lithium.

The concentration of the individual reactants is not critical. For example, the  $\text{SiO}_2$  concentration in the actual reaction batch can be 1 to 300 grams  $\text{SiO}_2$ /l. In order to obtain a greater space-time yield, concentrations of 25 to 230 g  $\text{SiO}_2$ /l in the reaction solution are preferred. In this way, hectorite suspensions with contents of 5 to 40 preferably 15 to 25% by wt. can be obtained. It is surprising that such high product concentrations can be produced according to the process of the invention because, according to the process of DE-AS 11 84 742, when conducting the reaction, the various components of the reaction mixture used are employed to advantage in a dilution such that the hectorite is present in a concentration of max. 8% by wt. after the hydrothermal treatment. Even when substantial quantities of lithium are used, the viscosity problems described in DE-OS 23 56 865 on page 13 do not arise.

In the hectorite that precipitates out initially, the cation M is sodium. In the presence of substantial quantities of lithium, a small proportion of the  $\text{Na}^+$  may, in addition, be exchanged by  $\text{Li}^+$ . By a treatment with aqueous solutions of salts which contain another cation M, however, other synthetic hectorites can be prepared. For example, a treatment is possible with salts of potassium, the alkaline earth metals, aluminium or organic cations. The exchange with the new cation can take place either before washing or after washing the hectorite synthesized initially, but it can also take place after drying. As a result of exchange with inorganic cations, products are obtained which can be used as catalysts.

As a result of exchange with organic cations, valuable gelling agents are obtained for organic systems which are suitable for various applications. By virtue of the organic cations, the swelling capacity and the flow behaviour in organic solvents is improved. The following classes are examples of organic compounds or salts with exchangeable cations: organic ammonium, organic phosphonium, organic stibonium, organic arsonium, organic oxonium, organic sulphonium or mixtures thereof. Organic ammonium salts, more particularly tetraalkylammonium salts are preferred. Further details on the inherently known exchange for organic cations can be found in DE-AS 16 67 502 column 10.

In DE-OS 23 56 865 page 14, the general rule is laid down that good dispersibility of a synthetic hectorite goes hand in hand with the optical clarity of the dispersion obtained. It has been shown that even 2% dispersions of the synthetic hectorites prepared according to the process of the invention have a high transparency. The measured transparency is generally 80 to 95% of that of pure water. By reducing the reaction time and the reaction temperature applied, it is also possible to produce material with a lower transparency i.e. with lower dispersibility but which is still sufficient for many applications.

The invention is explained in more detail by the following examples.

EXAMPLES

Example 1

A quantity of 3.63 kg  $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$  and 0.82 kg LiCl was dissolved in 17 litres of water and heated in an agitated autoclave to  $120^\circ C$ . 31.9 kg of a 6.5% Na - water glass solution (weight ratio  $SiO_2/Na_2O = 3.3:1$ ) and 18.6 kg of an 8.8%  $Na_2CO_3$  solution by pumping within a period of 40 minutes, the temperature in the agitated autoclave never falling below  $120^\circ C$ . The temperature was kept at  $170^\circ C$  for three hours, the mixture being stirred slowly. The reaction mixture was cooled after 3 hours to  $90^\circ C$ , filtered, washed and dried.

The product had an ion exchange capacity of 50 meq/100 g and could be dispersed easily in water. The transparency of a 2% aqueous suspension was 80% of that of water. In X-ray diffraction photographs, the product exhibited a (060) half width of  $1.2^\circ$  and an Enslin value of 4500. (Upon swelling in water, the hectorite absorbs  $4500:100 = 45$  times the quantity of water. The determination of the Enslin value is given in "Die Chemische Fabrik" 13, (1933) page 1471-149. In the present case, 125 mg of hectorite were used in each case and the swelling was determined after 8 hours .

Example 2

A quantity of 3.4 kg  $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$  was dissolved in 4 litres of  $H_2O$  . An acid suspension of LiF and NaF which was prepared from 370 g sodium hydroxide, 80 g  $Li_2CO_3$  and 1.2 kg 20% hydrofluoric acid was added to this solution. This mixture was heated to  $120^\circ C$  in an autoclave. Whilst maintaining this temperature, 11.4 kg of a 16.8% Na-water glass solution ( $SiO_2/Na_2O = 3.3$ ) and then 5.1 kg of a 24%  $Na_2CO_3$  solution were added successively within a period of 40 minutes. The mixture was subsequently heated to  $150^\circ C$ . After 1 hour's reaction time, the solid phase was separated off from the mother liquor; washed and dried.

The product had an ion exchange capacity of 90 meq/100 g and had a high swelling capacity. The transparency (490 nm) of a 2% aqueous suspension was 92% of that of water. The (060) half width was  $1.1^{\circ}$ . The Enslin value was 4700.

Comparative example

A quantity of 3.63 kg  $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$  and 0.82 kg LiCl was dissolved in 17 litres  $H_2O$  and heated in a stirred vessel to  $60^{\circ}C$ . 18.6 kg of an 8.8%  $Na_2CO_3$  solution were added to the  $MgCl_2$  solution within a period of 20 mins. whilst stirring and maintaining the temperature. 31.9 kg of a 6.5% Na-water-glass solution (of example 1) were then stirred into the reaction mixture, likewise whilst maintaining the temperature. The mixture was boiled for 2 hours under atmospheric pressure and then transferred to an autoclave whereupon it was heated to  $170^{\circ}C$ . After 3 hours, the autoclave was cooled to  $90^{\circ}C$ , the product separated from the mother liquor, washed and dried. The exchange capacity of the product was 50 meq/100 g. A 2% aqueous dispersion exhibited a transparency of 58% compared with water. The (060) half width was  $1.7^{\circ}$ . The Enslin value obtained was 1500.

It is evident that the hectorite not prepared according to the invention is more difficult to disperse, is composed of smaller crystals and has an inferior swelling capacity compared with the hectorite of examples 1 and 2. In all the examples, products were obtained in which the atomic ratio Li/Si was less than 0.15 and the atomic ratio F/Si was less than 0.5.